

⑬ BUNDESREPUB  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 31 05 903 A 1

⑤ Int. Cl. 3:  
D 21 H 3/08

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 31 05 903.1  
18. 2. 81  
9. 9. 82

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder  
Hönl, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Obersülzen, DE; Reichel,  
Fritz, Dipl.-Chem., 6945 Hirschberg, DE

⑤④ Verfahren zur Masseleimung von Papier

Verfahren zur Masseleimung von Papier unter Verwendung von wäßrigen Emulsionen substituierter Bernsteinsäureanhydride, die mit Hilfe von kationisch modifizierter Stärke und zusätzlich wasserlöslichen kationischen Retentions- und Flokkungsmitteln in Wasser emulgiert sind. (31 05 903)

DE 31 05 903 A 1

DE 31 05 903 A 1

10

201

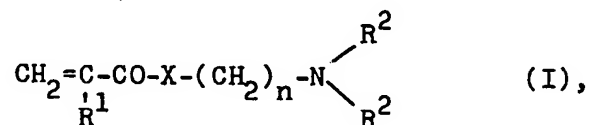
3105903

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034946

Patentansprüche

1. Verfahren zur Masseleimung von Papier unter Verwendung von wäßrigen Emulsionen substituierter Bernsteinsäureanhydride, die mit Hilfe von kationisch modifizierter Stärke in Wasser emulgiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der wäßrigen Emulsionen zusätzlich wasserlösliche kationische Retentions- und Flockungsmittel verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche kationische Retentions- und Flockungsmittel Ethylenimin-Einheiten enthaltende Retentions- und Flockungsmittel verwendet werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche kationische Retentions- und Flockungsmittel Polyethylenimine verwendet werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche kationische Retentions- und Flockungsmittel Polymere verwendet werden, die Verbindungen der Formel



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$   
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$   
 $\text{X} = \text{O}, \text{NH}$   
 $n = 1 \text{ bis } 4$   
 einpolymerisiert enthalten.

18-0081

3105903

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/034946

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß als wasserlösliche kationische Verbindungen  
aminmodifizierte Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-  
-Formaldehyd-Harze verwendet werden.

5

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß zum Emulgieren von 1 Gewichtsteil eines  
substituierten Bernsteinsäureanhydrids 0,1 bis 2 Ge-  
wichtsteile einer kationisch modifizierten Stärke und  
0,02 bis 0,2 Gewichtsteile einer wasserlöslichen  
kationischen Verbindung eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

35

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034946

Verfahren zur Masseleimung von Papier

Um die Eindringgeschwindigkeit von Wasser und anderen Flüssigkeiten in Papier auf ein bestimmtes Maß zu reduzieren, ist es erforderlich, die Papiere zu leimen, d.h. partiell zu hydrophobieren. Die Leimung von Papieren und Kartons kann mit Hilfe von Leimungsmitteln erfolgen, die entweder dem Papierstoff vor der Blattbildung zugesetzt werden (Masseleimung) oder die auf die fertige Papierbahn mittels geeigneter Auftragsvorrichtungen, wie Leimpresen oder Sprühvorrichtungen, aufgebracht werden (Oberflächenleimung). Das bekannteste Masseleimungsmittel ist der Harzleim auf Kolophoniumbasis. Die hierdurch erzielbare Leimung des Papiers ist als gut anzusprechen, jedoch ist die Ausbildung einer Leimung an die Anwesenheit einer ziemlich hohen Menge an Aluminiumsulfat gebunden.

Aus der US-PS 3 102 064 ist ein Verfahren zur Masseleimung von Papier bekannt, bei dem substituierte cyclische Carbonsäureanhydride, insbesondere substituierte Bernsteinsäureanhydride, als Masseleimungsmittel eingesetzt werden. Die genannten Carbonsäureanhydride können als Substituenten Alkyl-, Alkenyl-, Aralkyl- oder auch Aralkenyl-Gruppen enthalten. Diese Carbonsäureanhydride werden mit Hilfe kationischer Agentien, vor allem kationischer Stärke, dispergiert. Die kationischen Agentien wirken einmal als Schutzkolloide und verleihen den Kolloidteilchen der Emulsion eine positive Ladung, so daß sie auf die negativ geladenen Cellulosefasern aufziehen können.

Aus der DE-OS 28 04 202 ist ein Verfahren zur Masseleimung von Papier bekannt, bei dem substituierte Bernsteinsäureanhydride eingesetzt werden, die als Substituenten Oligomere von Butenen mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen enthalten. Die substituierten Bernsteinsäureanhydride werden mit Hilfe

von kationischer Stärke und/oder kationischen Emulgatoren  
in Wasser emulgiert.

5 Aus der DE-OS 29 47 174 ist ein Verfahren zur Masseleimung  
von Papier bekannt, bei dem man substituierte Bernsteinsäure-  
anhydride einsetzt, die dadurch hergestellt werden, indem  
man 13 bis 30 Kohlenstoffatome enthaltende Oligomere des  
Propylens mit Maleinsäureanhydrid bei Temperaturen von  
150 bis 250°C umsetzt. Auch diese substituierten Bernstein-  
10 säureanhydride werden mit Hilfe von kationischer Stärke  
und/oder kationischen Emulgatoren in Wasser emulgiert.

Aus den beiden zuletzt genannten Literaturstellen ist eben-  
falls bekannt, zur Leimungsverbesserung kationische Reten-  
tionsmittel zu verwenden. Die kationischen Retentions-  
15 mittel werden dabei jedoch entweder dem Papierstoff oder  
der wäßrigen Emulsion der substituierten Bernsteinsäurean-  
hydride, d.h. nach dem Emulgieren des Lösungsmittels, zuge-  
setzt.

20 Ein gemeinsamer Nachteil der bekannten Verfahren liegt da-  
rin, daß für die Ausbildung einer guten Leimung ein relativ  
hoher Gehalt an kationischer Stärke in der Emulsion benötigt  
wird.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur  
Masseleimung von Papier unter Verwendung von wäßrigen Emul-  
sionen substituiertter Bernsteinsäureanhydride, die mit  
Hilfe von kationisch modifizierter Stärke in Wasser emul-  
giert sind, zur Verfügung zu stellen, bei dem man, vergli-  
30 chen mit den bekannten Verfahren, weniger kationische  
Stärke als Schutzkolloid benötigt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur  
Herstellung der wäßrigen Emulsionen zusätzlich wasserlösliche  
35 kationische Retentions- und Flockungsmittel eingesetzt werden.

18.08.61

3105903

5

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/034946

5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen bestimmten Leimungseffekt mit einer geringeren Menge an kationischer Stärke und den anderen kationischen polymeren Verbindungen zu erzielen, als bei der Verwendung von Emulsionen substituierter Bernsteinsäureanhydride, zu deren Herstellung entweder nur kationische Stärke oder nur die andere kationische polymere Verbindung eingesetzt wird. Eine weitere Verbesserung der Leimungswirkung wird auch dadurch erreicht, daß man zum Papierstoff ein kationisches Retentions- und Flockungsmittel zusetzt.

15 Kationisch modifizierte Stärken sind im Handel erhältlich. Für die Modifizierung der Stärken können sämtliche Stärkesorten verwendet werden, z.B. Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke und Tapiokastärke. Die noch freien Hydroxylgruppen der Stärke werden mit Hilfe einer chemischen Reaktion kationisiert. Als Kationisierungsmittel eignen sich vor allem Dialkylaminoalkylepoxide und Dialkylaminoalkylhalogenide. Anstelle der Alkylgruppen können die Kationisierungsmittel auch Arylgruppen enthalten. Bevorzugte Kationisierungsmittel sind beispielsweise  $\beta$ -Dimethylaminoethylchlorid,  $\beta$ -Diethylaminoethylchlorid,  $\beta$ -Dimethylaminoisopropylchlorid, 3-Dibutylamino-1,2-epoxypropan, 2-Brom-5-diethylaminopentanolhydrobromid, N-(2,3-epoxypropyl)-piperidin, 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid und N,N-(2,3-epoxypropyl)-methylanilin. Anstelle der freien Amine können auch salzsaure oder andere Salze benutzt werden.

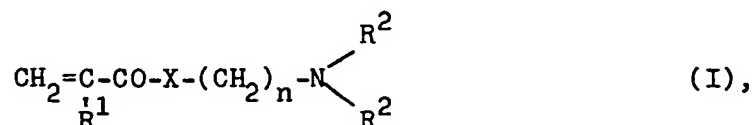
30 Die Reaktion zwischen Ausgangsmaterial und Reagenz wird im alkalischen Medium durchgeführt. Der anzuwendende Anteil an Reagenz hängt vom gewünschten Substitutionsgrad ab. Der Substitutionsgrad ist das Verhältnis von kationischer Gruppe zu Kohlehydrat-Einheit (z.B. Glucose-, Galaktose-

35

oder Mannose-Einheit). Er kann zwischen 0,01 und 3, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,2 liegen.

Neben einer Kationifizierung durch Einführen von primären, sekundären, tertiären und quaternären Stickstoffgruppen können auch quartäre Sulfonium- oder Phosphiumgruppen in die Stärke eingeführt werden.

Geeignete kationische Retentions- und Flockungsmittel, sowie aminmodifizierte Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Harze sind im Handel erhältlich. Retentions- und Flockungsmittel, die sich für das erfindungsgemäße Verfahren eignen, sind beispielsweise kationisch modifizierte Polymerisate von Amiden ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Polymerisaten kationisch modifiziertes Polyacrylamid oder Polymethacrylamid. Die kationische Modifizierung der Polymerisate wird vorzugsweise dadurch erreicht, daß man die Amide der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Verbindungen der Formel I



25  
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$   
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$   
 $\text{X} = \text{O}, \text{NH}$   
 $n = 1 \text{ bis } 4$

30  
 der Copolymerisation unterwirft. Der Gehalt der Copolymerisate an Einheiten von Verbindungen der Formel I beträgt 5 bis 100 Gew.%, d.h. es ist auch möglich, Homopolymerisate von Verbindungen der Formel I zu verwenden.

35

- Ein weiteres bekanntes Retentions- und Flockungsmittel ist Polyethylenimin, das durch Polymerisieren von Ethylenimin hergestellt wird. Andere kationische Retentions- und Flockungsmittel werden beispielsweise dadurch erhalten, daß man Kondensationsprodukte aus Adipinsäure und Polyalkylenpolyamiden zunächst mit Ethylenimin pfropft und die gepfropften Kondensate dann bis zur Bildung gerade noch wasserlöslicher Kondensationsprodukte vernetzt. Als Vernetzungsmittel verwendet man Epichlorhydrin, Umsetzungsprodukte von Polyalkylenoxiden mit 8 bis 100 Ethylenoxideinheiten und mindestens 2 Mol Epichlorhydrin,  $\alpha$ ,  $\omega$ -dichlorsubstituierte Polyalkylenoxide mit 8 bis 100 Ethylenoxideinheiten. Produkte dieser Art sind beispielsweise aus der DE-PS 18 02 435 und der DE-PS 24 34 816 bekannt.
- Eine andere Gruppe von kationischen hochmolekularen Verbindungen wird durch Kondensieren von Harnstoff und Formaldehyd oder Melamin und Formaldehyd in Gegenwart von Di- und/oder Polyaminen hergestellt. Als Amine kommen beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin und Polyethylenimin in Betracht.
- Als Leimungsmittel kommen substituierte Bernsteinsäureanhydride in Betracht, die beispielsweise in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen aufgeführt sind. Vorzugsweise verwendet man als Leimungsmittel substituierte Bernsteinsäureanhydride, bei denen der Substituent sich von Oligomeren des Isobutens mit 4 bis 6 Isobuten-Einheiten oder sich von Oligomeren des Propylens mit 4 bis 10 Propyleneinheiten ableitet. Das Leimungsmittel wird, bezogen auf trockenen Faserstoff in einer Menge von 0,05 bis 2,0, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.% dem Papierstoff zugegeben.
- Um das Leimungsmittel in Wasser zu emulgieren, stellt man zunächst eine Lösung von kationischer Stärke und einer



kationischen polymeren Verbindung und gibt anschließend  
das Leimungsmittel zu. Dabei ist es jedoch erforderlich,  
für eine gute Durchmischung zu sorgen. Geeignete Mischvor-  
richtungen sind beispielsweise Strahldüsen, Mehrstoff-  
5 düsen, ein Ultraturraxgerät oder Homogenisatoren.  
Es ist auch möglich, durch kräftiges Rühren eine ausrei-  
chende Emulgierung des Leimungsmittels zu erreichen. Um  
1 Gewichtsteil des Leimungsmittels in Wasser zu emulgieren,  
benötigt man 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gewichts-  
10 teil einer kationisch modifizierten Stärke und 0,02 bis  
0,2, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Gewichtsteile einer wasser-  
löslichen kationischen polymeren Verbindung. Die Emulsionen  
werden vorzugsweise unmittelbar nach ihrer Herstellung für  
die Masseleimung von Papier eingesetzt. Die kationisch  
15 modifizierte Stärke wird in einer Menge von 0,005 bis 4,  
vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.%, bezogen auf trockenen Faser-  
stoff und die kationischen polymeren Verbindungen in einer  
Menge von 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.%, be-  
zogenen auf trockenen Faserstoff, eingesetzt.

20 Als Leimungsmittel wurde in den Beispielen ein Alkenyl-  
bernsteinsäureanhydrid, das durch Umsetzung von 12 bis  
30 Kohlenstoffatome enthaltenden Oligomeren des Propylens  
mit Maleinsäureanhydrid bei Temperaturen von 150 bis  
25 250°C erhalten wurde.

Als kationisch modifizierte Stärke (Stärke I) wurde eine  
handelsübliche kationische Stärke des Stickstoffgehalts  
0,25 % und als Stärke II eine handelsübliche kationische  
30 Stärke des Stickstoffgehalts 0,20 % verwendet.

Als Retentions- und Flockungsmittel diente ein Copolymeri-  
sat aus 60 % Acrylamid und 40 % Diethylaminoethylacrylat  
in Form des Sulfats.

9 18.02.81

3105903

BASF Aktiengesellschaft

- 7 -

O.Z. 0050/034946

Beispiel 1

2,5 Teile des oben angegebenen Leimungsmittels wurden in  
497,5 Teilen einer wäßrigen Lösung von Stärke I und des  
5 oben genannten Retention- und Flockungsmittels zugegeben  
und 5 Minuten bei Wirkung eines Emulgiergerätes ausgesetzt.  
Es wurden verschiedene Emulsionen hergestellt, die sich  
durch unterschiedliche Mengen an Stärke und Flockungs- und  
Retentionsmittel voneinander unterschieden. In den beiden  
10 ersten Spalten der Tabellen 1 und 2 ist jeweils die Zusammen-  
setzung der Vorlage zum Herstellen der Emulsion des Lei-  
mungsmittels angegeben. Die Beispiele gemäß Erfindung  
sind mit a) bezeichnet, während b) Vergleichsbeispiele sind.  
Bei den Beispielen, die in den Tabellen weder mit a) noch  
15 mit b) bezeichnet sind, wurde allein ein Retentions- und  
Flockungsmittel zur Herstellung der Emulsion eingesetzt.

Die Masseleimung von Papier wurde vorgenommen, indem man  
jeweils zu einer 0,5 %igen Pulpe (pH-Wert 7,5) aus ge-  
20 bleichtem Sulfitzellstoff mit einem Mahlgrad von 35°SR  
jeweils soviel der in Tabelle 1 beschriebenen Leimungs-  
mittelemlusion zugab, daß der Gehalt an Leimungsmittel,  
bezogen auf trockenen Zellstoff, 0,5 % betrug. Auf einem  
Labor-Blattbildner wurden dann jeweils Blätter mit einem  
25 Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> gebildet und anschließend in  
einem Trockenzyylinder bei einer Temperatur von 96°C ge-  
trocknet. Die Leimungsgüte wurde in allen Fällen mit Hilfe  
der Tintenschwimmprobe bis zum 50 %igen Durchschlag beur-  
teilt. Es wurde eine Prüftinte gemäß DIN 53 126 verwendet.  
30 Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammenge-  
stellt.

Tabelle 1

	Vorlage zum Herstellen der Emulsion			Zusatz zum Stoff % Re- tentions- und Flockungs- mittel I (be- zogen auf Lei- mungsmittel)	Tintenschwimm- zeit (Min)
	% Stärke I (bezogen auf Lei- mungsmit- tel)	% Retentions- und Flockungsmittel I (bezogen auf Lei- mungsmittel)			
5	30	0	b	0	1
	30	5	a	0	3
	30	10	a	0	5
10	50	0	b	0	1
	50	5	a	0	11
	50	10	a	0	18
	100	0	b	0	5
	100	5	a	0	20
15	100	10	a	0	20
	0	5		0	2
	0	10		0	4
	0	30		0	4
	30	0	b	20	1
20	30	5	a	20	5
	30	10	a	20	12
	50	0	b	20	1
	50	5	a	20	12
	50	10	a	20	19
25	100	0	b	20	9
	100	5	a	20	55
	100	10	a	20	55
	0	5		20	2
	0	10		20	6
30	0	30		20	6

a) = Beispiel gemäß Erfindung

b) = Vergleichsbeispiel gemäß DE-OS 29 47 174

3105903

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/034946

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle von Stärke I die kationische Stärke II verwendet wurde.

- 5 Die Versuchsbedingungen sowie die Leimungseffekte sind in Tabelle 2 angegeben.

10

15

20

25

30

35

Tabelle 2

	Vorlage zum Herstellen der Emulsion		Zusatz zum Stoff		Tintenschwimmzeit (Min)
	% Stärke II (bezogen auf Leimmittel)	% Retentions- und Flockungsmittel I (bezogen auf Leimmittel)	% Retentions- und Flockungsmittel I (bezogen auf Leimmittel)		
5	30	0	b	0	1
	30	5	a	0	9
10	30	10	a	0	9
	50	0	b	0	9
	50	5	a	0	48
	50	10	a	0	48
	100	0	b	0	28
15	100	5	a	0	53
	100	10	a	0	53
	0	5		0	2
	0	10		0	4
	0	30		0	4
20	30	0	b	20	1
	30	5	a	20	28
	30	10	a	20	28
	50	0	b	20	12
	50	5	a	20	60
25	50	10	a	20	60
	100	0	b	20	40
	100	5	a	20	60
	100	10	a	20	60
	0	5		20	2
30	0	10		20	4
	0	30		20	6

a) = Beispiel gemäß Erfindung

b) = Vergleichsbeispiel gemäß DE-OS 29 47 174